

## **Durabilità di rivestimenti organici: correlazione tra test statici, ciclici ed esposizione naturale**

**S. Rossi, M. Fedel, A. Cristoforetti, F. Deflorian**

Dipartimento di Ingegneria Industriale, Università di Trento  
via Sommarive n. 9, 38123 Trento

### **ABSTRACT**

Le procedure basate sull'esposizione all'ambiente esterno per valutare l'invecchiamento dal punto di vista corrosivo delle strutture metalliche verniciate richiedono tempi di test molto lunghi ed incompatibili con le tempistiche industriali di ricerca e sviluppo di nuovi prodotti. Un ambiente artificiale non può riprodurre completamente le effettive condizioni di servizio; quindi, è importante studiare la correlazione tra i risultati sperimentali dell'invecchiamento accelerato e quello naturale. Questo lavoro considera un anno di esposizione naturale al clima continentale (Trento) di acciaio dolce verniciato, alluminio e acciaio zincato a caldo. Sono stati monitorati i parametri ambientali responsabili dell'alterazione del sistema protettivo in un ambiente urbano continentale: tempo di bagnatura, radiazioni UVA e UVB e temperatura. Il grado di invecchiamento viene confrontato mediante l'impiego della spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) con campioni simili esposti agli agenti atmosferici attraverso test accelerati come la camera a nebbia salina neutra (NSST), il Prohesion test e l'immersione in soluzione salina quiescente. È stata monitorata l'evoluzione del modulo di impedenza delle basse frequenze in seguito all'esposizione ai diversi ambienti naturali e artificiali. Sono stati discussi i risultati dei test in ambiente simulato in relazione al riferimento dell'ambiente esterno ed è stato valutato l'effetto dei fattori critici per i diversi metalli in esame.

**Keywords:** Rivestimenti organici, invecchiamento artificiale, esposizione naturale, metalli verniciati.

### **INTRODUZIONE**

I rivestimenti organici sono la soluzione più comune per la protezione dalla corrosione delle strutture metalliche in molti settori. La previsione della vita utile è un argomento di studio importante e dibattuto anche al giorno d'oggi, e, poiché l'invecchiamento agisce come sovrapposizione di vari meccanismi ed effetti, è necessario prendere in considerazione un'ampia gamma di variabili nei test di laboratorio. La migrazione degli ioni attraverso la vernice o all'interfaccia e l'adesione sono i principali fattori che influenzano il degrado delle vernici [1]. Il metodo più affidabile ed efficace in questo campo è l'esposizione dello specifico substrato verniciato alle reali condizioni di impiego. Questo approccio richiede parecchio tempo per raggiungere il tempo di perdita della protezione del sistema verniciato. Pertanto, non è adatto per le fasi di R&D di prodotti industriali [2]. La simulazione in laboratorio dei principali agenti atmosferici dovrebbe essere in grado di promuovere lo stesso meccanismo di invecchiamento sperimentato in condizioni di servizio reali [3]. Lo strumento più utile in grado di fornire risultati numerici in questo campo è la spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), che è ritenuta efficace per fornire informazioni sulle performance protettive del rivestimento e su molti altri aspetti del sistema verniciato come ad esempio l'assorbimento di

acqua [4] e l'attività elettrochimica dell'interfaccia [5]. Questo lavoro prende in considerazione un anno di esposizione naturale in un sito caratterizzato da clima continentale (Trento) di metalli verniciati quali: acciaio, alluminio e acciaio zincato a caldo. La durabilità dei campioni esaminati viene confrontata con i risultati dei test di invecchiamento accelerato. L'aggressività, l'accelerazione e la morfologia di invecchiamento di ciascun esperimento sono valutate correlando i risultati EIS con l'ispezione visiva e le misure di adesione a secco dei campioni invecchiati.

## **PRODUZIONE CAMPIONI E PROCEDURE SPERIMENTALI**

Sono stati sottoposti a prova tre diversi substrati metallici rivestiti con una vernice trasparente poliammidica commerciale (fornita da Palini Vernici; Pisogne BS, Italia): alluminio (Q-Panel AQ 5005 H14), acciaio dolce (Q-Panel R-36) e acciaio zincato a caldo (HDG) (fornito da Liberty Steel Italia; Piombino Li, Italia) di dimensione 76 mm x 152 mm. Dieci campioni di ciascuna tipologia sono stati esposti nel sito di esposizione atmosferica dell'Università situato a Trento (46°4'1.13" N, 11°9'18.11" E), classificato come "C2" (impatto a bassa aggressività) riguardo le classi corrosive secondo la norma ISO 12944-1 [6]. In un anno (da marzo 2021) sono stati raccolti i dati meteorologici più rilevanti inerenti all'invecchiamento del sistema verniciato. Le misure EIS sono state eseguite su ciascun campione mensilmente. Tre campionature analoghe sono state sottoposte a due diversi test di corrosione accelerata (nebbia salina neutra NSST [7], Prohesion test [8]) e in immersione in una soluzione salina (3,5% in peso di NaCl) [9]. Il modulo di impedenza  $|Z|$  alle basse frequenze è stato monitorato nel tempo di invecchiamento. L'adesione a secco fra la vernice e il substrato metallico è stata valutata mediante il test di Pull-off [10] sui campioni sia prima che dopo 1 anno d'invecchiamento naturale.

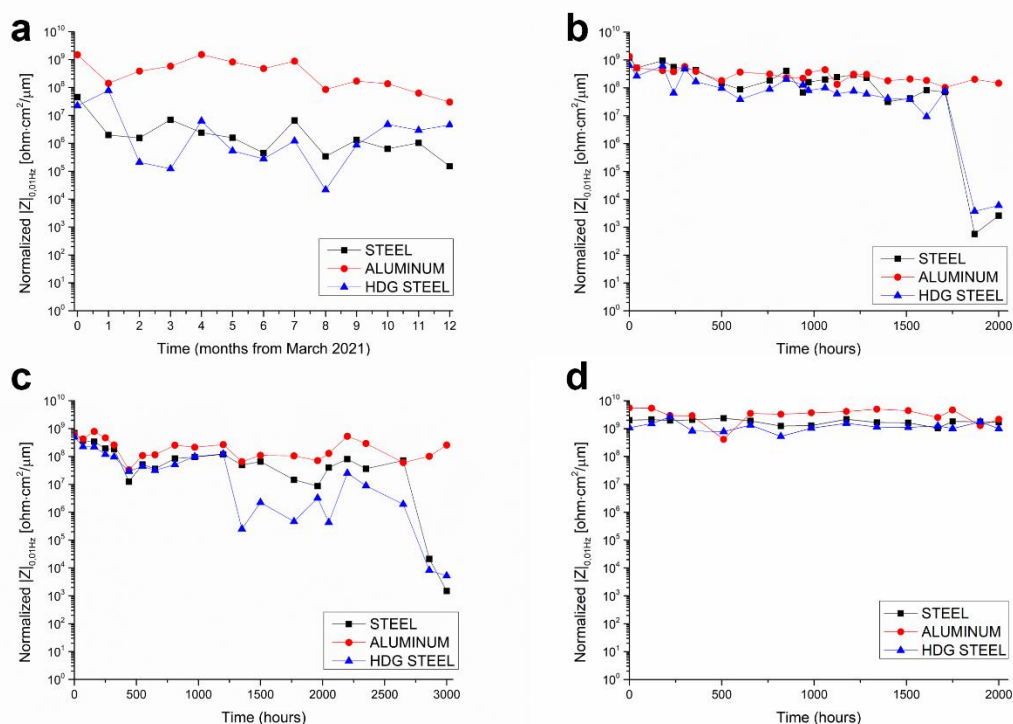
## **RISULTATI**

Durante un anno di esposizione atmosferica i campioni sono stati soggetti a circa 2000 ore di umidità relativa oltre la soglia dell'80% [11]. In base al periodo totale di bagnatura rilevato in condizioni naturali, le prove accelerate sono state programmate per durare 2000 ore per NSST e immersione, e circa 3000 ore per il Prohesion test. È stato monitorato il valore del modulo EIS a 0,01 Hz ( $|Z|_{0,01}$ ).

La Figura 1 mostra i risultati del monitoraggio EIS per tutte le procedure di invecchiamento. Si osserva una diminuzione di  $|Z|_{0,01}$  nel tempo per tutti i campioni sottoposti ad invecchiamento naturale e alle prove accelerate ma con diverse cinetiche. L'alluminio verniciato mostra una migliore resistenza alla corrosione indipendentemente dal test di invecchiamento a causa della buona adesione della vernice e del comportamento passivo del metallo del substrato in ambiente neutro, com'è il caso di tutti gli ambienti di esposizione considerati in questo studio. In entrambi i test accelerati in laboratorio, nonostante il comportamento stabile dei valori di  $|Z|_{0,01}$  per i campioni di alluminio verniciato, sia l'acciaio che l'acciaio zincato (HDG) mostrano una marcata diminuzione del modulo di impedenza (Figura 1b e 1c) avvicinandosi nelle ultime 500 ore di invecchiamento. Si tratta di una notevole discrepanza rispetto a quanto osservato durante l'esposizione naturale; il trend osservato nei test basati su un'atmosfera aggressiva artificiale è caratterizzato da un improvviso calo di  $|Z|_{0,01}$  mentre l'effetto di invecchiamento naturale risulta più graduale. La maggiore severità del test accelerato causata dalla presenza di ioni aggressivi porta ad una maggiore attività elettrochimica e alla formazione di prodotti di corrosione nell'interfaccia metallo-vernice fino a quando il rivestimento non risulta

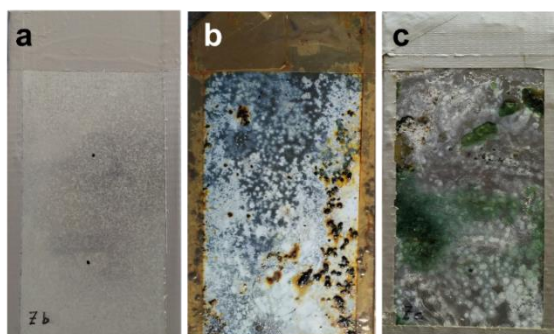
compromesso e l'effetto protettivo viene meno. Il ranking finale tra le tre tipologie di substrati viene rispettato se confrontato con i risultati ottenuti con l'esposizione naturale.

L'immersione nell'elettrolita risulta non accelerare significativamente la velocità di invecchiamento; i valori di impedenza media non mostrano alcun cambiamento significativo durante le 2000 ore. In questo caso, nonostante la presenza di cloruri, il principale fattore limitante è la disponibilità di ossigeno sulla superficie del rivestimento.



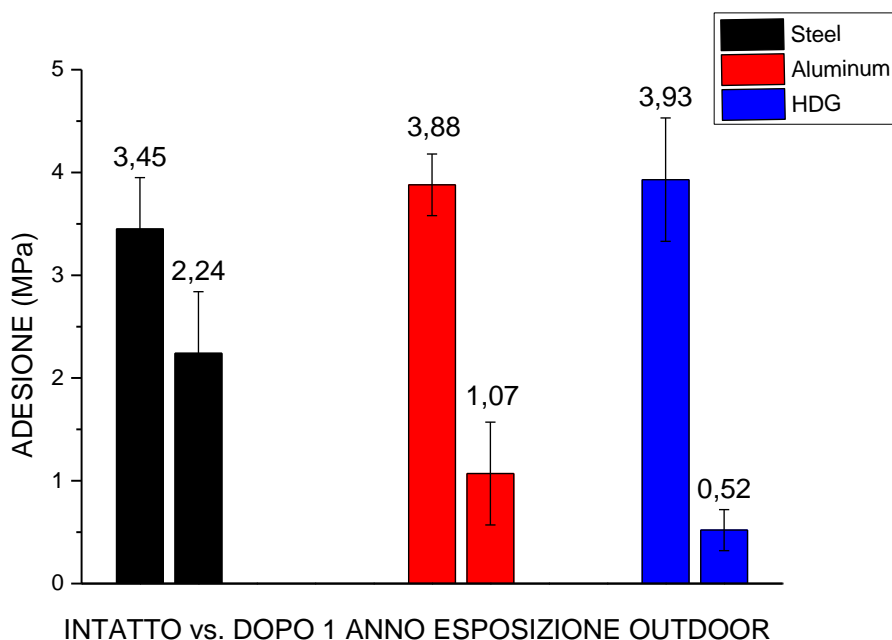
**Fig. 1 - Modulo di impedenza normalizzato a basse frequenze durante 1 anno di esposizione naturale (a), 2000 ore di NSST (b), 3000 ore Prohesion Test (c) e 2000 ore di immersione (d).**

Al di là dei risultati ottenuti dalle prove EIS, i quali potrebbero essere considerati una sorta di "black box", l'ispezione visiva della morfologia dei depositi dei prodotti di corrosione mette in evidenza differenti meccanismi nelle diverse prove. In Figura 2 sono riportate le immagini dei campioni di acciaio HDG verniciati al termine dei test di esposizione naturale e artificiale. La notevole presenza di prodotti di corrosione osservata per i campioni esposti alle prove ad atmosfera artificiale condotte in laboratorio (Figura 2b e 2c) è coerente con il calo del modulo di impedenza, mentre i campioni esposti all'invecchiamento naturale, al contrario, non mostrano evidenza di prodotti di corrosione (Figura 2a).



**Fig. 2 - Campioni HDG verniciati dopo i test in tre diversi ambienti di invecchiamento: esposizione naturale (a), NSST (b) e Prohesion test (c).**

Dopo un anno di esposizione naturale, non ci sono segni di corrosione all'interfaccia, a differenza dei campioni dopo i test accelerati. All'ispezione visiva, i rivestimenti sembrano essere ancora protettivi. Tuttavia, valutando l'adesione residua mediante il pull-off test, si è evidenziato che il rivestimento non risulti più ben adeso al substrato metallico. In Figura 3 è mostrata la diminuzione della forza di adesione confrontando i campioni intatti con quelli invecchiati per un anno in condizioni di esposizione naturale. L'effetto più marcato si nota nel substrato in acciaio zincato, per il quale l'adesione residua del rivestimento è prossima allo zero. Tuttavia, la corrosione non è ancora sviluppata grazie all'effetto barriera del rivestimento; il sistema risulta però molto vulnerabile e, nel caso si formasse un difetto nel rivestimento organico, la bassa adesione innescherebbe rapidamente una significativa evoluzione della corrosione sull'intero substrato.



**Fig. 3 - Confronto dell'adesione a secco valutata mediante Pull-off test prima (a sinistra) e dopo 1 anno di esposizione atmosferica (a destra) per i tre diversi substrati metallici verniciati.**

## CONCLUSIONI

I risultati di due test di corrosione accelerata di laboratorio molto utilizzati e di una semplice immersione in soluzione salina sono stati confrontati con l'effetto dell'esposizione in ambiente naturale continentale per la durata di un anno. È stata evidenziata la difficoltà a riprodurre quantitativamente l'invecchiamento in condizioni accelerate sulla base di un unico parametro come il tempo di bagnatura. Per ottenere dati più affidabili, l'approccio simulante deve essere comprensivo degli altri fattori di stress come la radiazione solare. I test accelerati classici possono essere impiegati per ottenere un ranking tra le diverse campionature con diversi tipi di substrati metallici verniciati. Le misure di impedenza elettrochimica, ed in particolare il modulo d'impedenza alle basse frequenze, è uno strumento molto utile per confrontare le proprietà protettive dei rivestimenti organici nello medesimo ambiente aggressivo. Tuttavia, utilizzando prove di degrado che prevedono ambienti diversi il meccanismo elettrochimico cambia e gli esiti dell'analisi potrebbero essere influenzati dalla diversa morfologia di corrosione.

## FINANZIAMENTI

Questa ricerca ha avuto il supporto economico da parte di AMPP Italy Chapter per l'anno 2021.

## RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- [1] S.B. Lyon, R. Bingham, D.J. Mills, Advances in corrosion protection by organic coatings: What we know and what we would like to know, Prog. Org. Coat. 102 (2017) 2–7.
- [2] D.J. Millsa, S.S. Jamali, The best tests for anti-corrosive paints. And why: A personal viewpoint, Prog. Org. Coat. 102 (2017) 8–17.
- [3] R. Singleton, Accelerated Corrosion Testing. Met. Finish, 110 (2012) 12-19.
- [4] M. Dornbusch, S. Kirsch, C. Henzel, C. Deschamps, S. Overmeyer, K. Cox, M. Wiedow, U. Tromsdorf, M. Dargatz, U. Meisenburg, Characterization of the water uptake and electrolyte uptake of organic coatings and the consequences by means of electrochemical impedance spectroscopy and UV–vis spectroscopy, Prog. Org. Coat. 89 (2015) 332–343.
- [5] M.G. Olivier, M. Poelman, M. Demuyne, J.P. Petitjean, EIS evaluation of the filiform corrosion of aluminium coated by a cathodic paint, Prog. Org. Coat. 52 (2005) 263–270.
- [6] ISO 12944-1, Paints and varnishes - Corrosion protection of steel structures by protective paint systems - Part 1: General introduction.
- [7] ASTM B117-19, "Standard Practice for Operating Salt Spray (Fog) Apparatus" (West Conshohocken, PA: ASTM).
- [8] ASTM G85-19, "Standard Practice for Modified Salt Spray (Fog) Testing" (West Conshohocken, PA: ASTM).

- [9] ASTM D870-15, "Standard Practice for Testing Water Resistance of Coatings Using Water Immersion (West Conshohocken, PA: ASTM).
- [10] ASTM D4541-17, "Standard Test Method for Pull-Off Strength of Coatings Using Portable Adhesion Testers" (West Conshohocken, PA: ASTM).
- [11] M. Fedel, S. Rossi, F. Deflorian, Comparison between natural and artificial weathering of e-coated galvanized steel panels, Prog. Org. Coat. 76 (2013) 194-203.